

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 22 JUL 2004

WIP 05. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-193650  
[ST. 10/C]: [JP2003-193650]

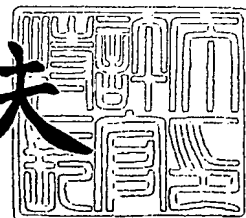
出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3029622

【書類名】 特許願

【整理番号】 J10170A1

【提出日】 平成15年 7月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/039  
H01L 21/027

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト組成物、積層体並びにレジストパターンの形成方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新堀 博

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100106909

【弁理士】

【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117103

【プルーフの要否】 要

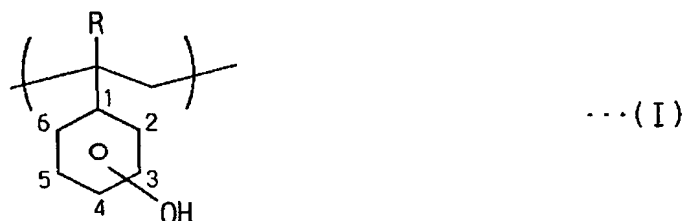
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト組成物、積層体並びにレジストパターンの形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、R は -H または -CH<sub>3</sub> を示す。)

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (I I)

【化 2】

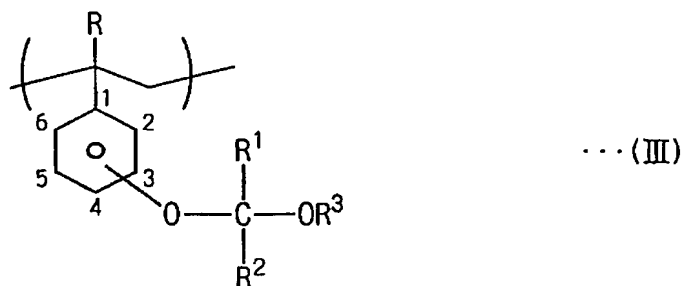


(式中、R は -H または -CH<sub>3</sub> を示し、X は第 3 級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第 3 級炭素原子がエステル基に結合している酸解離性溶解抑制基を示す。)

で表される構成単位 (a 2) と、

下記一般式 (I I I)

## 【化 3】

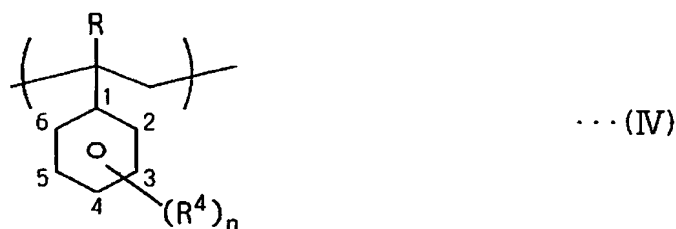


(式中、R、R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に -H または -CH<sub>3</sub> を示し、R<sup>2</sup> は -CH<sub>3</sub> または -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> を示し、R<sup>3</sup> は低級アルキル基を示す。)

で表される構成単位 (a 3) と、

下記一般式 (I V)

## 【化 4】



(式中、R は -H または -CH<sub>3</sub> を示し、R<sup>4</sup> は低級アルキル基を示し、n は 0 または 1 ~ 3 の整数を示す。)

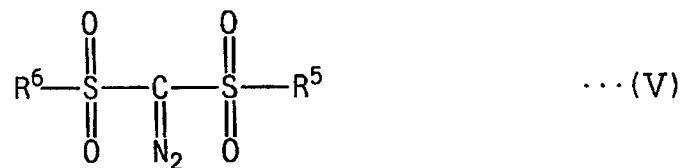
で表される構成単位 (a 4) と、を有することを特徴とするポジ型レジスト組成物用樹脂。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物用樹脂からなる樹脂成分 (A) と、露光によって酸を発生する酸発生剤 (B) とを含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 3】 前記 (B) 成分が、ジアゾメタン系の酸発生剤 (B 1) と、オニウム塩系の酸発生剤 (B 2) とを含むことを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】 前記 (B 1) 成分が、下記一般式 (V)

## 【化5】

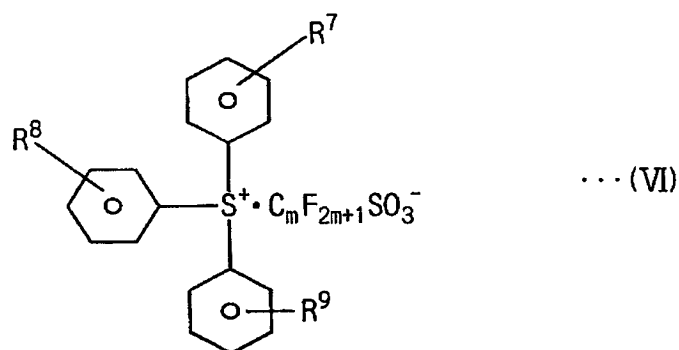


(式中  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  はそれぞれ独立して炭素数 3～7 の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

で表される化合物を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 5】 前記 (B 2) 成分が、下記一般式 (V I)

## 【化6】



( $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$  及び  $\text{R}^9$  は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシル基であり、 $m$  は 1～10 の整数である。)

で表される化合物を含むことを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 6】 さらに含窒素有機化合物 (D) を含むことを特徴とする請求項 2～5 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 7】 基板の上に、請求項 2～7 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けたことを特徴とする積層体。

【請求項 8】 (1) 基板の上に、請求項 2～6 のいずれか一項に記載のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、

(2) 当該レジスト層に選択的露光を行う工程、

(3) 当該選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、  
(4) 当該露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、  
とを有することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型レジスト組成物用樹脂、およびこれを用いたポジ型レジスト組成物、積層体並びにレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

化学増幅型のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大する樹脂成分と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを含むものであって、従来、種種のものが提案されている（下記特許文献1～2参照）。

かかる化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、年々要求される解像度が高くなっている。また、例えばレジストパターンの側壁の垂直性の高い、良好な形状のレジストパターンが求められている。

【0003】

しかしながら、解像性と、良好な形状のレジストパターンについての要求が厳しくなるにつれて、従来の化学増幅型のポジ型レジスト組成物では充分に対応しきれないという問題がある。

【0004】

したがって、本発明においては、解像性を向上させることができ、良好な形状のレジストパターンが得られポジ型レジスト組成物を提供することを課題とする。

【0005】

【特許文献1】

特開平11-305442号公報

【特許文献2】

特開平8-15864号公報

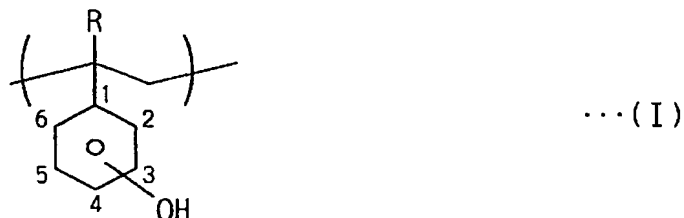
【0006】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明においては、以下の様な解決手段を提案する。

本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂は、下記一般式 (I)

【化7】



(式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示す。)

で表される構成単位 (a 1) と、

下記一般式 (II)

【化8】



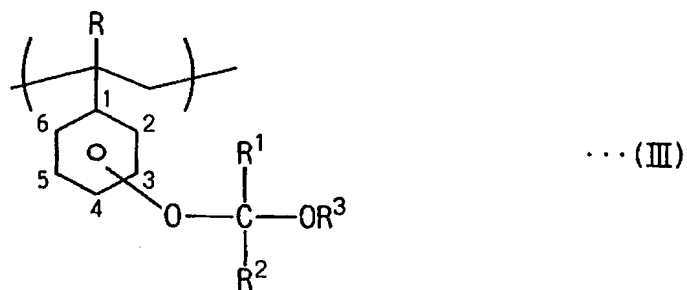
(式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、Xは第3級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第3級炭素原子がエステル基 (-CO-O-) に結合している酸解離性溶解抑制基を示す。)

で表される構成単位 (a 2) と、

下記一般式 (III)



## 【化 9】

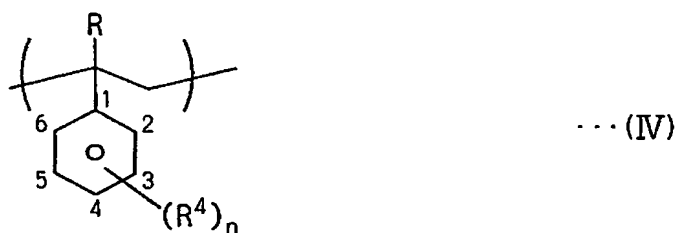


(式中、R、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>2</sup>は-CH<sub>3</sub>または-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示し、R<sup>3</sup>は低級アルキル基を示す。)

で表される構成単位 (a 3) と、

下記一般式 (I V)

## 【化 10】



(式中、Rは-Hまたは-CH<sub>3</sub>を示し、R<sup>4</sup>は低級アルキル基を示し、nは0または1～3の整数を示す。)

で表される構成単位 (a 4) と、を有することを特徴とする。

本発明のポジ型レジスト組成物は、本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂からなる樹脂成分 (A) と、露光によって酸を発生する酸発生剤 (B) と含むことを特徴とする。

本発明の積層体は、基板の上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けたことを特徴とする。

本発明のレジストパターンの形成方法は、(1) 基板の上に本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、

(2) 当該レジスト層に選択的露光を行う工程、

(3) 当該選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、

(4) 当該露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、とを有することを特徴とする。

なお、本明細書において「構成単位」とはポリマーを構成するモノマー単位を示す。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

##### 〔ポジ型レジスト組成物用樹脂〕

本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂は、前記構成単位 (a 1) ~ (a 4) を有することを特徴とするものである。

当該樹脂は、酸の作用によってアルカリ溶解性が増大するものである。すなわち、露光によって酸発生剤から発生する酸の作用によって、構成単位 (a 2) と構成単位 (a 3) において解裂が生じ、これによって、はじめはアルカリ現像液に対して不溶性であった樹脂において、そのアルカリ溶解性が増大する。

その結果、この樹脂と酸発生剤とを用いてポジ型レジスト組成物を製造すると、化学増幅型のポジ型のレジストパターンを得ることができる。

#### 【0008】

##### ・・構成単位 (a 1)

構成単位 (a 1) は、前記一般式 (I) で表される。

R は -H または -CH<sub>3</sub> であれば、特に限定されない。

-OH のベンゼン環への結合位置は特に限定されるものではないが、式中に記載の 4 の位置が好ましい。

構成単位 (a 1) は、ポジ型レジスト組成物用樹脂中に、40 ~ 80 モル%、好ましくは 50 ~ 75 モル% とされる。

40 モル% 以上とすることにより、アルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができ、レジストパターンの形状の改善効果も得られ、80 モル% 以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【0009】

##### ・・構成単位 (a 2)

構成単位 (a 2) は、前記一般式 (II) で表される。

R は  $-H$  または  $-CH_3$  であれば、特に限定されない。

X は第 3 級炭素原子を有するアルキル基であって、当該第 3 級炭素原子がエステル基に結合している酸解離性溶解抑制基である。

前記酸解離性溶解抑制基は、露光によって酸発生剤から酸が発生すると、その酸の作用によって (a 2) から脱離し、構成単位 (a 2) を (メタ) アクリル酸構成単位に変化させ [(メタ) アクリル酸単位はメタクリル酸単位および/またはアクリル酸単位を示す。]、その結果、(A) 成分のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させる作用を備えたものである。

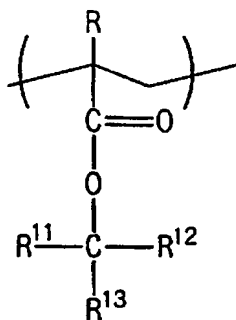
このような酸解離性溶解抑制基、すなわち X は、例えば化学増幅型のポジ型レジスト組成物において用いられているものから任意に使用することができる。

【0010】

例えば下記一般式 [化 11] に記載のもの等が挙げられる。

【0011】

【化 11】



【0012】

式中、R は上記と同じであり、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  は、それぞれ独立に低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は 1～5 である。）である。または、これらのうちの二つが結合して、単環または多環の脂環式基（脂環式基の炭素数は好ましくは 5～12）を形成していてもよい。

【0013】

脂環式基を有しない場合には、例えば  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  がいずれもメチル基であるものが好ましい。

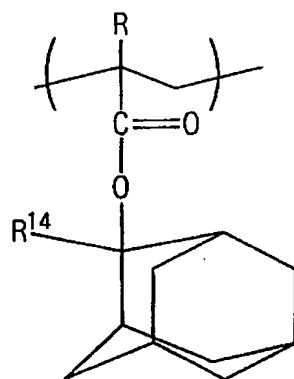
## 【0014】

脂環式基を有する場合において、単環の脂環式基を有する場合は、例えばシクロヘキシル基を有するもの等が好ましい。

また、多環の脂環式基のうち、好ましいものとして例えば下記一般式〔化12〕、〔化13〕で示されるものを挙げることができる。

## 【0015】

## 【化12】

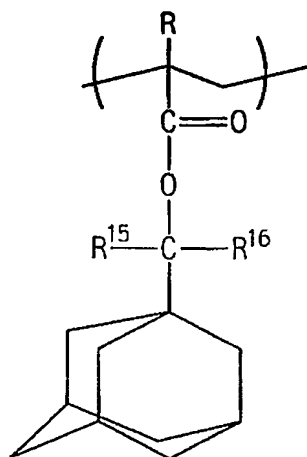


## 【0016】

〔式中、Rは上記と同じであり、R<sup>14</sup>は低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）〕

## 【0017】

## 【化13】



## 【0018】

[式中、Rは上記と同じであり、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に低級アルキル基（直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。好ましくは炭素数は1～5である。）]

【0019】

構成単位（a2）は、ポジ型レジスト組成物用樹脂中に、5～30モル%、好ましくは10～20モル%とされる。

5モル%以上とすることにより、アルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、レジストパターンの形状改善効果が得られ、30モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができ、アルカリ現像液に対する溶解性のコントロールが容易となる。

【0020】

・構成単位（a3）

構成単位（a3）は、前記一般式（III）で表されるものである。

【0021】

なお、R<sup>3</sup>の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1～5とされる。

ベンゼン環に結合している基の結合位置は特に限定するものではないが式中に示した4の位置が好ましい。

ベンゼン環に結合する基としては、例えば1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-イソプロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-イソブトキシエトキシ基、1-（1，1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-1-メチルエトキシ基、1-エトキシ-1-メチルエトキシ基、1-n-プロポキシ-1-メチルエトキシ基、1-イソブトキシ-1-メチルエトキシ基、1-メトキシ-n-プロポキシ基、1-エトキシ-n-プロポキシ基などが挙げられる。

特に1-エトキシエトキシ基および1-メトキシ-n-プロポキシ基が好ましく、最も好ましいのは1-エトキシエトキシ基である。

【0022】

構成単位（a3）は、（A）成分中、10～50モル%、好ましくは20～40モル%とされる。

10モル%以上とすることによりアルカリ溶解性の増大効果が得られるとともに、良好なレジストパターンが得られ、50モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【0023】

・構成単位 (a4)

構成単位 (a4) は、前記一般式 (IV) で表されるものである。

#### 【0024】

なお、R<sup>4</sup>の低級アルキル基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよく、炭素数は好ましくは1～5とされる。

nは0または1～3の整数を示すが、0であることが好ましい。

#### 【0025】

構成単位 (a4) は、(A)成分中、1～35モル%、好ましくは5～20モル%とされる。

1モル%以上とすることにより、形状の改善（特に後述する膜減りの改善）の効果が高くなり、35モル%以下とすることにより、他の構成単位とのバランスをとることができる。

#### 【0026】

ポジ型レジスト組成物用樹脂においては、前記構成単位 (a1)、(a2)、(a3)、(a4) を全て有する共重合体を用いてもよいし、これらの単位を1つ以上有する重合体どうしの混合物としてもよい。又はこれらを組み合わせてもよい。

#### 【0027】

また、(A)成分は、前記構成単位 (a1)、(a2)、(a3)、(a4) 以外のものを任意に含むことができるが、これらの構成単位の割合が80モル%以上、好ましくは90モル%以上（100モル%が最も好ましい）であることが好ましい。

#### 【0028】

また、ポジ型レジスト組成物樹脂においては、

・前記構成単位 (a1) と、前記 (a3) とからなる共重合体 (A1) と、

・構成単位 (a 1) と、前記 (a 2) と、前記 (a 4) とからなる共重合体 (A 2) とを混合した態様が簡便に効果が得られるため最も好ましい。また、耐熱性向上の点でも好ましい。

共重合体 (A 1) と共重合体 (A 2) との質量比は例えば 1/9 ~ 9/1、好ましくは 3/7 ~ 7/3 とされる。

#### 【0029】

ポジ型レジスト組成物用樹脂の GPC によるポリスチレン換算の質量平均分子量 (以下、質量平均分子量と略記する) は 3000 ~ 30000、好ましくは 5000 ~ 20000 とされる。

なお、ポジ型レジスト組成物用樹脂は、前記構成単位の方法モノマーを公知の方法で重合することにより得ることができる。

#### 【0030】

##### [ポジ型レジスト組成物]

本発明のポジ型レジスト組成物は、本発明のポジ型レジスト組成物用樹脂 (A) と、露光によって酸を発生する酸発生剤 (B) とを含むものである。

ポジ型レジスト組成物における (A) 成分の濃度は例えば 5 ~ 60 質量% とされる。

(A) 成分においては、ポジ型レジスト組成物用樹脂の 1 種または 2 種以上の態様を組み合わせる用いることができる。

#### 【0031】

(B) 成分は特に限定せず、化学増幅型のポジ型レジスト組成物において使用されているものの中から 1 種または 2 種以上の組み合わせで任意に用いることができる。

配合量も特に限定しないが、例えば (A) 成分 100 質量部に対して 0.2 ~ 40 質量部の範囲とされる。

中でもジアゾメタン系の酸発生剤 (B 1) と、オニウム塩系の酸発生剤 (B 2) を両方用いることが、解像性の向上、良好なレジストパターン形状を得るという点で好ましい。

#### 【0032】

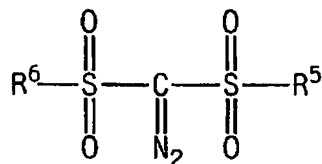
## ・ジアゾメタン系の酸発生剤 (B1)

ジアゾメタン系の酸発生剤の具体例としては、例えばビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

中でも、下記一般式 (V) で表される

【0033】

【化14】



(式中 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ独立して炭素数 3～7 の鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。)

【0034】

が好ましく、(1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタンがさらに好ましい。

【0035】

## ・オニウム塩系の酸発生剤 (B2)

オニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタ



ンスルホネート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。

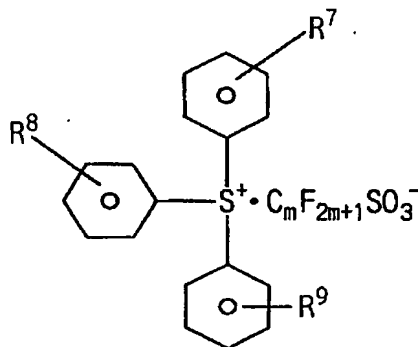
これらのなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

【0036】

中でも、下記一般式（V I）で表される、

【0037】

【化15】



（R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシル基であり、mは1～10の整数である。）

【0038】

が好ましく、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートがさらに好ましい。

【0039】

（B1）、（B2）成分は、それぞれ1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

（B1）成分は（A）成分100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは1～10質量部用いられる。0.1質量部以上とすることにより特に後述するいわゆる裾引き現象の改善に効果があり、20質量部以下とすることにより、（B2）成分とのバランスをとることができる。

（B2）成分は（A）成分100質量部に対して0.1～20質量部、好まし

くは0.1～5質量部用いられる。0.1質量部以上とすることにより、特に後述するいわゆる食い込み現象の改善に効果があり、20質量部以下とすることにより、(B1)成分とのバランスをとることができる。(B1)成分と(B2)成分を混合して用いる場合は、重量比で(B1):(B2)=1:1～10:1、好ましくは1.5:1～5:1の範囲で用いることができる。

#### 【0040】

##### ・有機溶剤 (C)

本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を有機溶剤 (C) に溶解させて製造することができる。

(C) 成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0041】

##### ・含窒素有機化合物 (D)

ポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の (D) 成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。

この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらは、(A)成分に対して、通常0.01～2.0質量%の範囲で用いられる。

#### 【0042】

また、前記(D)成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性、感度調整等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、(A)成分100質量部当たり0.01～5.0質量部の割合で用いられる。

## 【0043】

・その他の任意成分

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

## 【0044】

[積層体]

本発明の積層体は、基板の上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設けたものである。

## 【0045】

[レジストパターンの形成方法]

本発明のレジストパターンの形成方法は、

- (1) 基板の上に、本発明のポジ型レジスト組成物からなるレジスト層を設ける工程、
  - (2) 当該レジスト層に選択的露光を行う工程、
  - (3) 当該選択的露光を行ったレジスト層に対して、露光後加熱を行う工程、
  - (4) 当該露光後加熱を行ったレジスト層に対して、アルカリ現像を行う工程、
- とを有するものである。

基板は例えばシリコン基板等が用いられる。

また、レジスト層の厚さは特に限定しないが、用途に応じて例えば0.1～10 $\mu$ m、好ましくは0.8～8 $\mu$ mの範囲で選択される。

また、露光波長は特に限定しないが、例えば光源としては、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線等が用いられ、KrFエキシマレーザー、電子線が好ましい。尚、電子線の場合はマスクを介しての露光でも、描画でもどちらでも良い。

## 【0046】

本発明においては、良好な解像性が実現できる。

また、良好な形状のレジストパターンが得られる。例えばレジストパターンの

側壁の垂直性の高い、例えば良好な矩形の形状のレジストパターンが得られる。すなわち、例えば、レジストパターンの下方がテーパ状になる、いわゆる裾引き現象が生じたり、反対にパターンの内側に食い込む、いわゆる食い込み現象が生じたりすることを抑制できる。また、アルカリ現像は通常アルカリ水溶液を用いて行われるが、アルカリ現像中にパターンの上方が細くなったり、削れたりする、いわゆる膜減り現象も抑制できる。また、この良好なレジストパターンの形状が得られるという効果によって、パターン倒れが生じにくくなるので、これによってもさらに高解像性が実現できる。

#### 【0047】

なお、上述した本発明の積層体とレジストパターンの形成方法において、レジスト層は、基板と、当該基板の上に設けられた磁性膜の上、または、当該磁性膜の上に設けられた金属製の酸化防止膜の上に、設けることもできる。例えばこのような方法は、磁気ヘッド等の形成において用いられる。

なお、金属製の酸化防止膜は磁性膜の酸化を防止するものである。

この様な用途においては、レジストパターンにおいて、裾引き現象が生じたり、反対に食い込み現象が生じやすいという問題がある。しかし、本発明においては、裾引き現象と食い込み現象が減少しやすいので、かかる用途においても良好なレジストパターン形状及び解像性が得られやすい。

#### 【0048】

また、かかる磁性膜の上にレジスト層設ける用途においては、特にレジスト層が薄膜（例えば厚さ1000nm以下）の場合、露光時に光が基板で反射されて生じる定在波の発生によって、レジストパターンの側壁に凹凸が形成される場合がある。しかしながら、本発明においては、当該定在波の影響を受けづらく、パターンの側壁の凹凸が形成されにくく、ラインエッジラフネス（側壁の凹凸）の小さい良好な形状のレジストパターンが得られる。すなわち、この点からも良好な形状のレジストパターンが得られる。

#### 【0049】

例えば、前記磁性膜の主成分が、鉄、コバルト、ニッケルのうちの1種以上からなるものの場合に良好な効果を得ることができる。

また、前記磁性膜の上に設けられる金属製の酸化防止膜の主成分が、タンタル、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) のうちの 1 種以上からなる場合にも良好な効果を得ることができる。

なお、主成分とは、例えば 50 質量%以上、好ましくは 80 質量%以上をしめる成分を指すものとする。

前記磁性膜、前記酸化膜の主成分以外の成分については、磁性膜またはその上に設けられる金属製の酸化防止膜について公知の材料から適宜選択可能である。

なお、基板の上に磁性膜を形成する場合は、基板に直接接触する層として磁性膜が形成されていることが好ましく、金属製の酸化防止膜を形成する場合は、磁性膜の上に直接金属製の酸化防止膜が形成されていることが好ましい。

磁性膜、酸化防止膜の厚さは特に限定せず、通常のものと同様とされる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

##### (実施例 1)

下記材料を混合、溶解してポジ型レジスト組成物を製造した。

#### 【0051】

##### ・下記構成からなる (A) 成分

下記構成単位 (a1)、(a3) からなる共重合体 (A1) (質量平均分子量 8000) 50 質量部と、下記構成単位 (a1)、(a2)、(a4) からなる共重合体 (A2) (質量平均分子量 10000) 50 質量部との混合樹脂 100 質量部

共重合体 (A1) : 構成単位 (a1) として前記一般式 (I) において、R が  $-H$  で  $-OH$  の結合位置が 4 のもの 65 モル%、

構成単位 (a3) として、前記一般式 (III) において、R が  $-H$  で、ベンゼン環に結合している基が 1-エトキシエトキシ基であり、その結合位置が 4 のもの 35 モル%

共重合体 (A 2) : 構成単位 (a 1) として、前記一般式 (I) において、R が  $-H$  で  $-OH$  の結合位置が 4 のもの 65 モル%、

構成単位 (a 2) として、前記 [化 1 1] で示される一般式において、R が  $-H$  で、R<sup>11</sup> ~ R<sup>13</sup> がいずれもメチル基であるもの 25 モル%

構成単位 (a 4) として、前記一般式 (IV) において、R が  $-H$  で、 $n = 0$  のもの 10 モル%

#### 【0052】

- ・ (B 1) 成分として、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン

4.0 質量部

- ・ (B 2) 成分として、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

0.5 質量部

- ・ (E) 成分としてサリチル酸

0.3 質量部

- ・ (D) 成分としてトリエタノールアミン

0.3 質量部

- ・ (C) 成分として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

500 質量部

#### 【0053】

シリコン基板上に、前記ポジ型レジスト組成物を塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ 、90 秒加熱し、厚さ 800 nm のレジスト層を形成した。

ついで、露光装置 FPA-3000EX3 (製品名、キャノン製  $NA = 0.55$   $\sigma = 0.33$ ) (露光波長 248 nm) を用いて選択的露光を行った。

ついで、 $100^{\circ}\text{C}$ 、90 秒で加熱 (PEB) 処理した。

ついで、2.38 質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 60 秒現像したところ、幅 120 nm の孤立パターンが得られた。側長 SEM (日立製作所製 S4500) を用いて、断面形状を観察したところ側壁の凹凸もなく、良好な矩形形状であった。

また、シリコン基板上に主成分がタンタルである酸化防止膜を設けて、同様にレジスト層を形成し、評価したところ、同様の良好な評価が得られた。

#### 【0054】

(比較例 1)

実施例 1 において、共重合体 (A 2) に変えて、下記の構成単位からなる共重合体を用いた以外は実施例 1 と同様に評価した。

共重合体：構成単位 (a 1) として、前記一般式 (I) において、R が  $-H$  で、 $-OH$  の結合位置が 4 のもの 65 モル%、

構成単位 (a 2) として、前記 [化 1 1] で示される一般式において、R が  $-H$  で、R 1 1 ~ 1 3 がいずれもメチル基であるもの 35 モル%

その結果パターンの方が細くなり、良好な形状のものは得られなかった。

#### 【0055】

(比較例 2)

実施例 1 において、共重合体 (A 2) を用いず、共重合体 (A 1) 10 質量部とした以外は実施例 1 と同様な方法で評価を行った。

その結果、レジストパターンに食い込みが生じ、パターン倒れが見受けられ、解像性が悪かった。

#### 【0056】

(比較例 3)

実施例 1 において、共重合体 (A 1) を用いず、共重合体 (A 2) 100 質量部とした以外は実施例 1 と同様な方法で評価した。

その結果、レジストパターンは裾引き形状となり、良好なレジストパターンは得られなかった。

#### 【0057】

本発明に係る実施例では、良好なレジストパターン形状が得られ、解像性も良好であることが確認できた。

#### 【0058】

【発明の効果】

以上説明したように本発明においては、解像性を向上させることができ、良好な形状のレジストパターンが得られる。



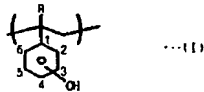
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 解像性を向上させることができ、良好な形状のレジストパターンが得られポジ型レジスト組成物を提供する。

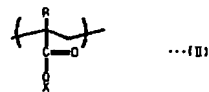
【解決手段】 下記4つの構成単位を有するポジ型レジスト組成物用樹脂。

【化1】



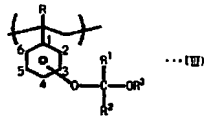
(式中、R は—H または—CH<sub>3</sub> を示す。)

【化2】



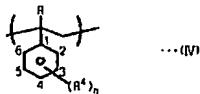
(式中、R : —H 又は—CH<sub>3</sub>、X : 当該Xに結合するカルボキシル基とともに第3級アルキルエステルを形成する酸解離性溶解抑制基)

【化3】



(式中、R、R<sup>1</sup> : —H 又は—CH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup> : —CH<sub>3</sub> 又は—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、R<sup>3</sup> : 低級アルキル基)

【化4】



(式中、R : —H 又は—CH<sub>3</sub>、R<sup>4</sup> : 低級アルキル基、n : 0 または1～3の整数)

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-193650  
受付番号 50301133830  
書類名 特許願  
担当官 北原 良子 2413  
作成日 平成15年 7月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000220239  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】 100106909  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3-23-3 ORビル  
【氏名又は名称】 棚井 澄雄

## 【代理人】

【識別番号】 100064908  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 志賀 正武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106057  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 柳井 則子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101465  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 青山 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094400  
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所  
【氏名又は名称】 鈴木 三義

特願 2 0 0 3 - 1 9 3 6 5 0

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名 東京応化工業株式会社